

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 336 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

26.01.2000 Bulletin 2000/04

(51) Int Cl.7: **A61K 7/13**

(21) Numéro de dépôt: **99401159.1**

(22) Date de dépôt: **11.05.1999**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:

- **Lang, Gérard**
95390 Saint-Prix (FR)
- **Cotteret, Jean**
78480 Verneuil sur Seine (FR)

(30) Priorité: **26.05.1998 FR 9806604**

(74) Mandataire: **Goulard, Sophie**

**L'OREAL,
DPI,
6, rue Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition**

(57) L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la

teinture, au moins une base d'oxydation, et au moins un colorant cationique particulier à titre de colorant direct, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

EP 0 974 336 A2

Description

[0001] L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation, et au moins un colorant cationique particulier à titre de colorant direct, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

[0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

[0005] Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

[0006] Ces colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampooings.

[0007] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

[0008] Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

[0009] La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations riches en reflets tout en présentant de bonnes propriétés de ténacité.

[0010] Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois riches en reflets et tenaces en associant :

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un colorant direct cationique de formule (I) définie ci-après.

[0011] Cette découverte est à la base de la présente invention.

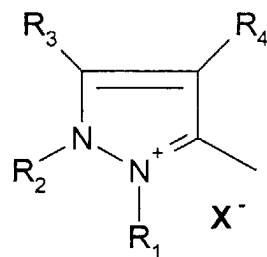
[0012] L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un colorant direct cationique de formule (I) suivante :

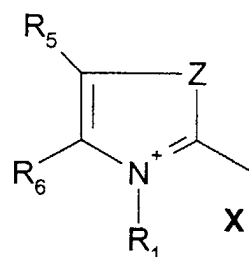


dans laquelle :

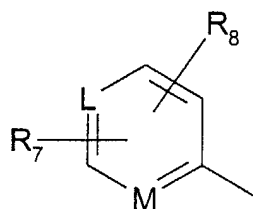
A représente un groupement choisi parmi les structures A1 à A3 suivantes :



A1



A2



A3

structures A1 à A3 dans lesquelles :

- R_1 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle ou un radical phényle substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;
- R_2 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle ;
- R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle, ou forment ensemble un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou nitro ; R_3 peut également désigner un atome d'hydrogène ;
- R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical phényle, ou forment ensemble un cycle benzénique non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou nitro ; R_5 peut également désigner un atome d'hydrogène ;
- R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un radical nitro ;
- Z désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement NR_2 dans lequel R_2 peut prendre la même signification que celle indiquée ci-dessus ;
- le sommet L représente un groupement $-CH$, $-CR$ ou $-N^+R_9(X^-)_r$;
- le sommet M représente un groupement $-CH$, $-CR$ ou $-N^+R_9(X^-)_r$;
- r est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- R représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_9 représente un atome O^- , un radical alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ;
- X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthylsulfate, l'éthylsulfate, l'acétate et le perchlorate ;

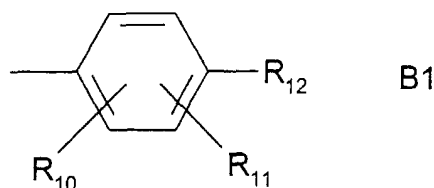
étant entendu que :

- dans les groupements de formule A3, au moins un des sommets L et M représente un groupement $-N^+R_9(X^-)_r$;
- lorsque R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et que Z représente un atome de soufre, alors R_5 est différent d'un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- lorsque R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et que Z représente un atome de soufre, et que l'un des radicaux R_{10} et R_{11} représente un atome d'hydrogène, alors R_5 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque R_9 désigne O^- , alors $r = 0$;
- lorsque L ou M désigne radical un $-N^+R_9(X^-)_r$ dans lequel R_9 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et $r =$

- 1, alors au moins un des radicaux R_7 et R_8 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque L désigne un radical $-N^+R_9(X^-)_r$, alors M représente un groupement $-CH$ ou CR ;
 - lorsque M désigne un radical $-NR_9(X^-)_r$, alors L représente un groupement $-CH$ ou CR ;
 - lorsque Z représente un groupement NR_2 dans lequel R_2 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , alors au moins un des radicaux R_1 , R_5 et R_6 est différent d'un radical alkyle en C_1-C_4 ;
 - lorsque Z représente un atome de soufre et que R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , et que l'un des radicaux R_{10} et R_{11} représente un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 ne peuvent pas former ensemble un cycle benzénique non substitué ;

B représente :

soit (a) un groupement de structure B1 suivante :

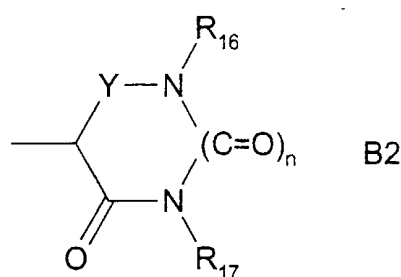


structure B1 dans laquelle,

- R_{10} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , hydroxyle, un groupement $-NHR_{13}$, $-NR_{14}R_{15}$, $-NH-COalkyle$ en C_1-C_4 , nitro, ou forme avec R_{11} un cycle à 5 ou 6 chaînons carbonés ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre ;
- R_{11} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec R_{12} ou R_{13} un cycle à 5 ou 6 chaînons carbonés ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre ;
- R_{12} représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical $-NHR_{13}$, ou un radical $-NR_{14}R_{15}$;
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou phényle ;
- R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;

soit (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons, un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons renfermant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et le soufre et/ou un ou plusieurs groupements carbonylés, lesdits hétérocycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle en C_1-C_4 , amino ou phényle.

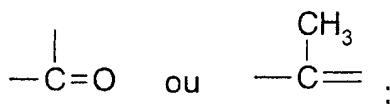
[0013] Parmi lesdits groupements hétérocycles azotés à 5 ou 6 chaînons figurant ci-dessus, on peut notamment citer les groupements de structure B2 suivante :



structure B2 dans laquelle :

- R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle ;

- Y représente un groupement



et

- n est un nombre entier égal à 0 ou 1.

[0014] Les colorants directs cationiques de formule (I) ci-dessus sont des composés connus de l'art antérieur et sont décrits par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 140 205 et ses certificats d'addition, ainsi que dans la demande de brevet FR-A-2 189 006.

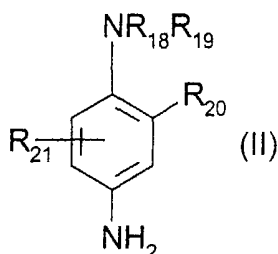
[0015] La composition tinctoriale conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux. Ces propriétés sont particulièrement remarquables en ce qui concerne la chromaticité.

[0016] L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale.

[0017] Dans les composés de formule (I) ci-dessus, les radicaux alkyle et alcoxy en C₁-C₄ sont de préférence choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, butyle, méthoxy et éthoxy.

[0018] La nature de la ou des bases d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

[0019] Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₁₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₁₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyl(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₂₀ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₂₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

[0020] Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

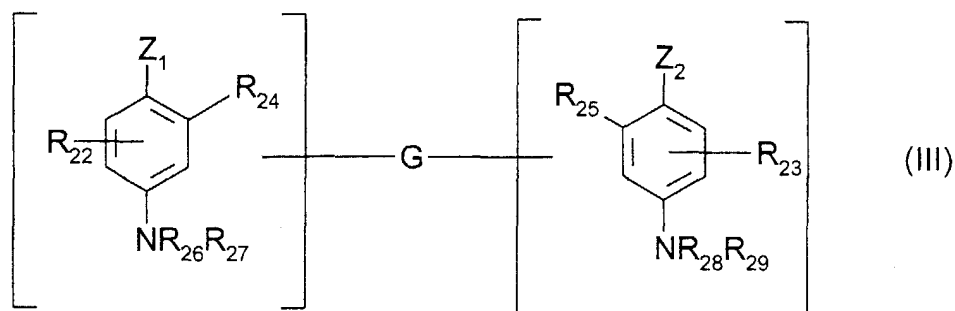
[0021] Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine,

la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0022] Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0023] Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison G ;
- le bras de liaison G représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_{22} et R_{23} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison G ;
- R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} et R_{29} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison G ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison G par molécule.

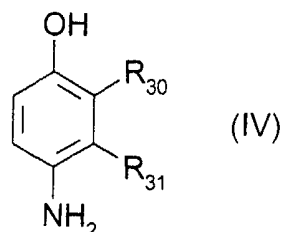
[0024] Parmi les groupements azotés de la formule (III) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

[0025] Parmi les bases doubles de formules (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0026] Parmi ces bases doubles de formule (III), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particu-

lièrement préférés.

[0027] Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{30} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), aminoalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ,
- R_{31} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{30} et R_{31} représente un atome d'hydrogène.

[0028] Parmi les para-aminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0029] Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0030] Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0031] Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0032] Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

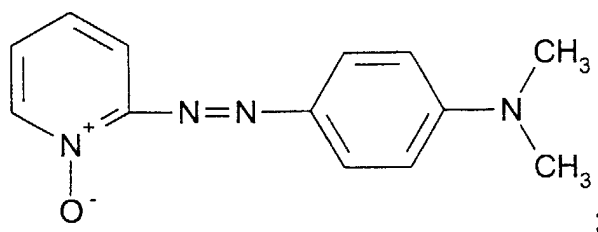
[0033] Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-

butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

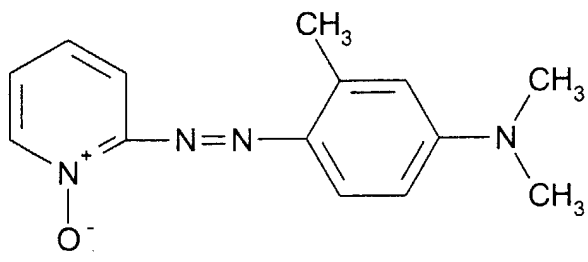
[0034] La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0035] Le ou les colorants directs cationiques de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi :

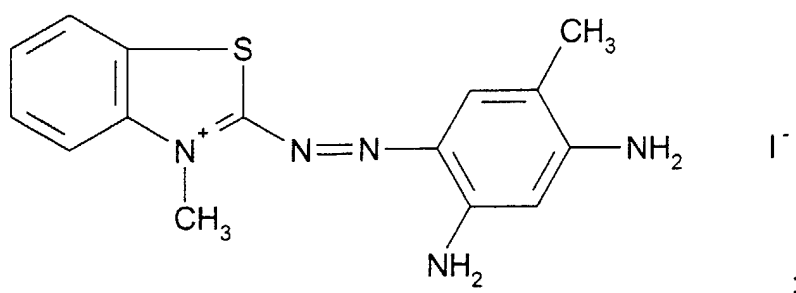
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



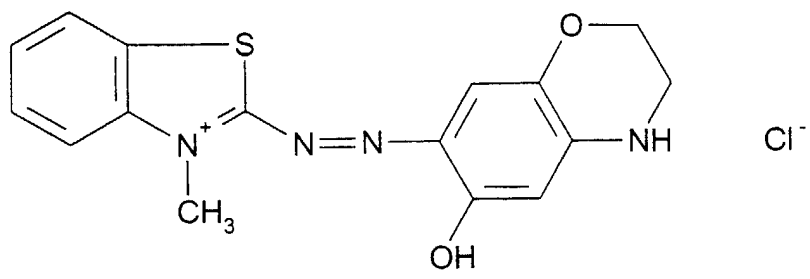
- le diméthylamino-4'-méthyl-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



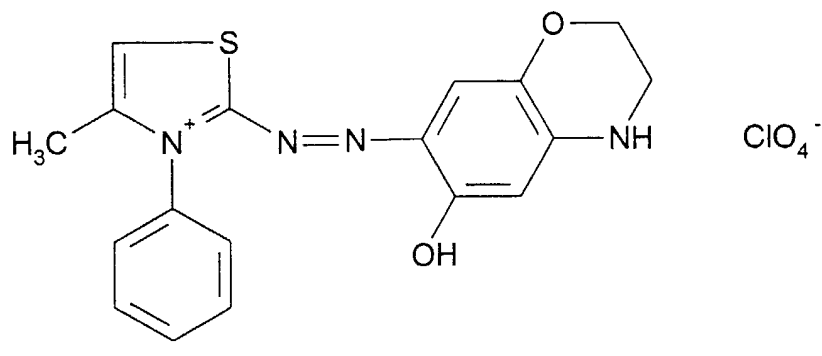
- l'iodure de 2-[(1,3-diamino-6-méthyl-phényl-4)-azo]-3-méthyl-benzothiazolium de formule :



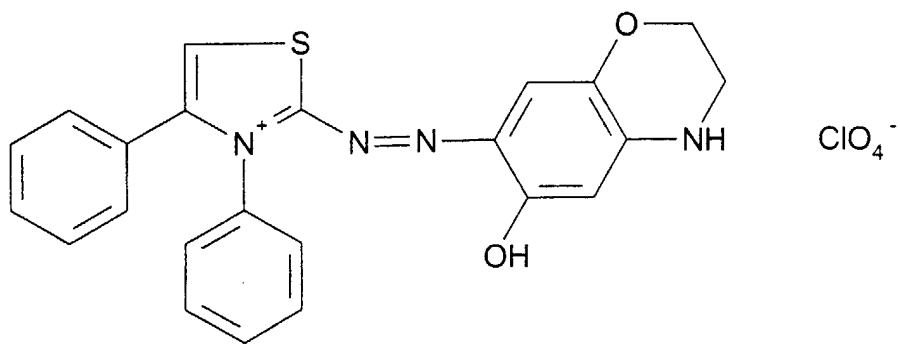
- le chlorure d'hydroxy-6' benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-3-benzothiazolium de formule :



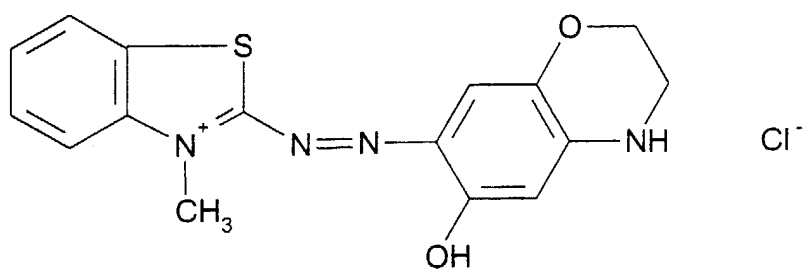
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-4-phényl-3-thiazolium de formule :



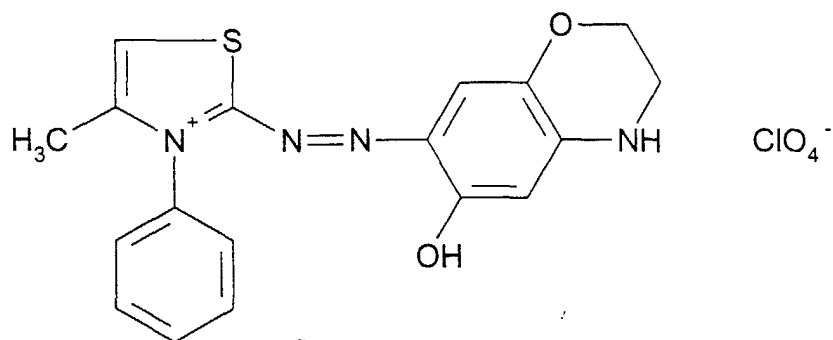
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-azo-2-diphényl-3,4-thiazolium de formule :



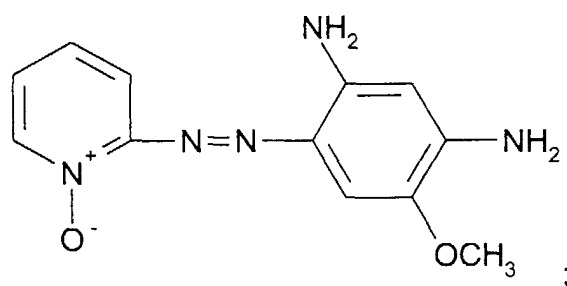
- le chlorure d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-3-benzolthiazolium de formule :



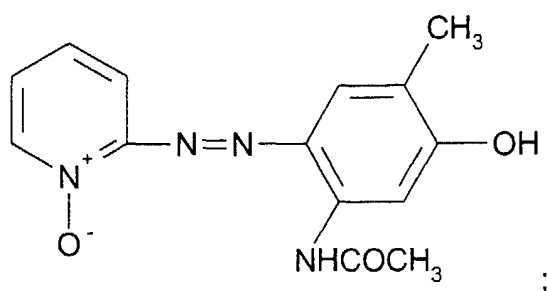
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-4-phényl-3-thiazolium de formule :



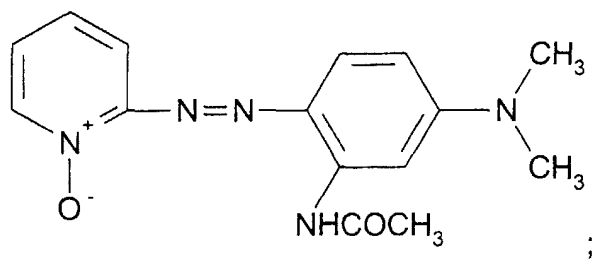
- 15 - le diamino-2',4'-méthoxy-5'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



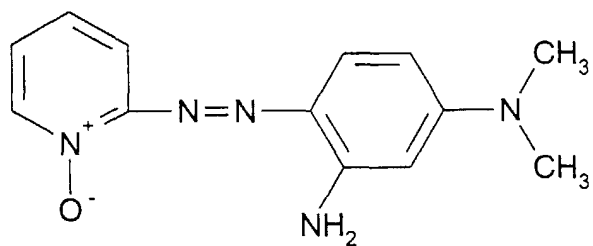
- 30 - l'acétamido-2'-hydroxy-4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-pyridine N-oxyde de formule :



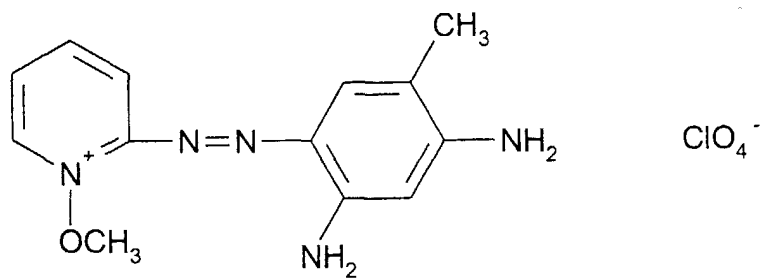
- 45 - l'acétamido-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



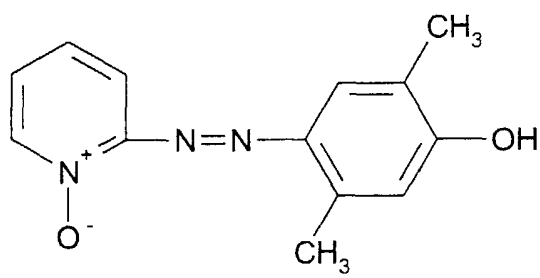
- 55 - l'amino-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



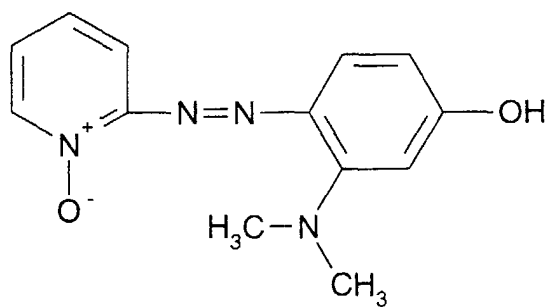
- le perchlorate de diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



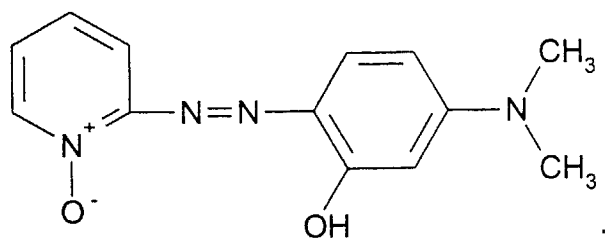
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



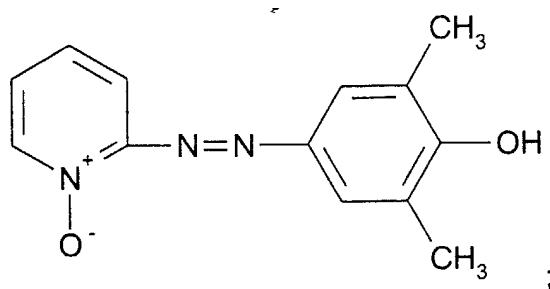
- le diméthylamino-2'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



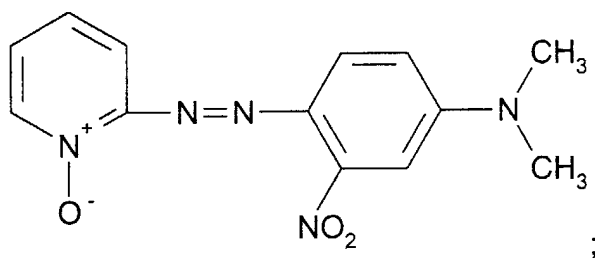
- le diméthylamino-4'-hydroxy-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule



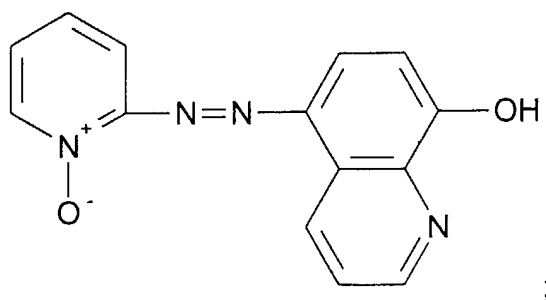
- le diméthyl-3',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



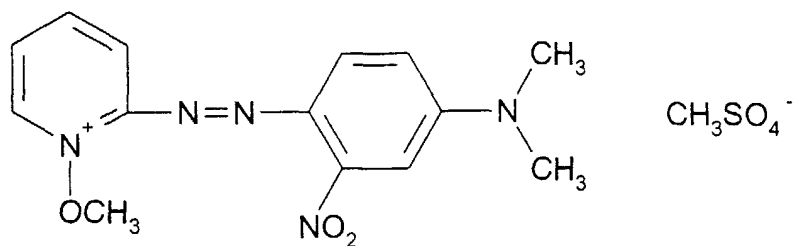
- le diméthylamino-4'-nitro-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



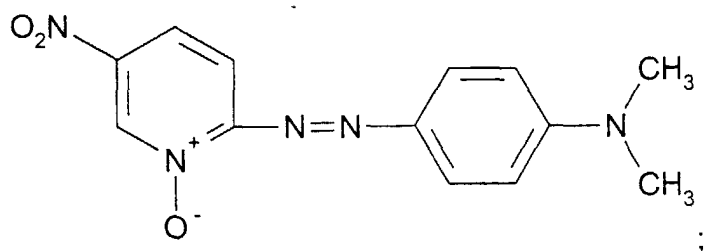
- l'hydroxy-8'-quinoléine-azo-5' : 2'-pyridine-N-oxyde de formule :



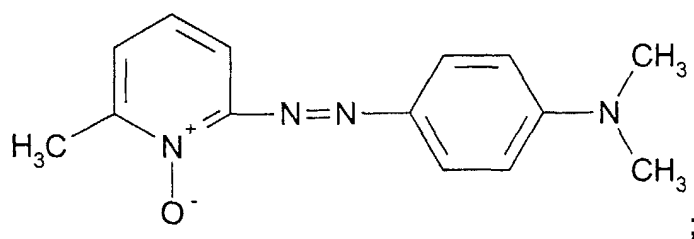
- le méthosulfate de nitro-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



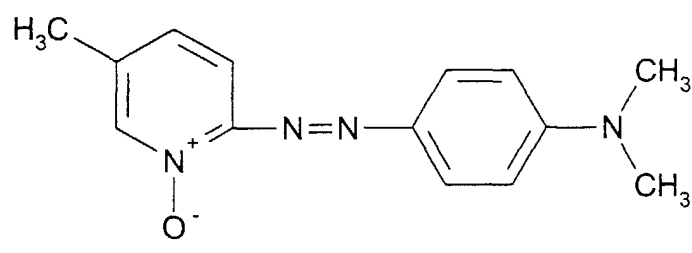
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-nitro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



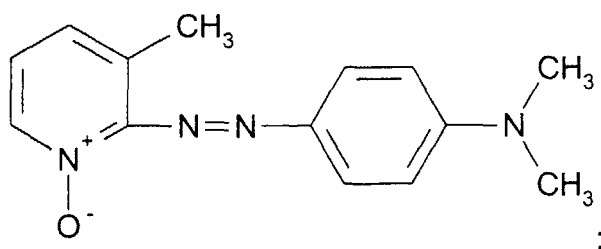
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



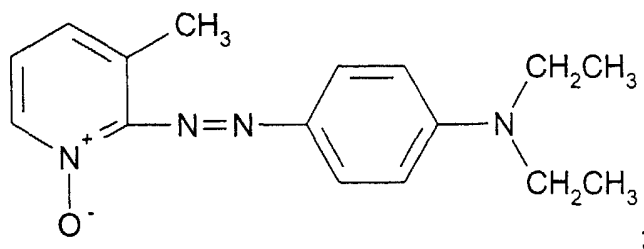
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-5-pyridine-N-oxyde de formule :



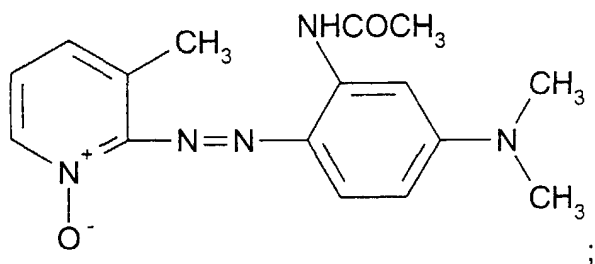
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



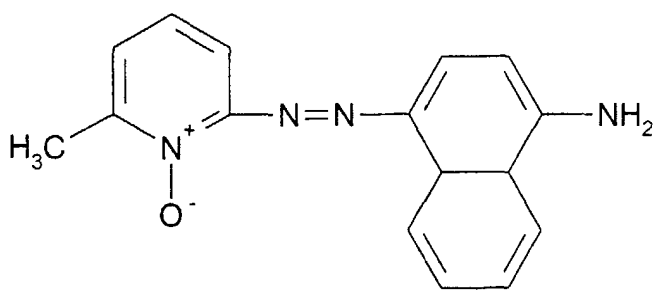
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



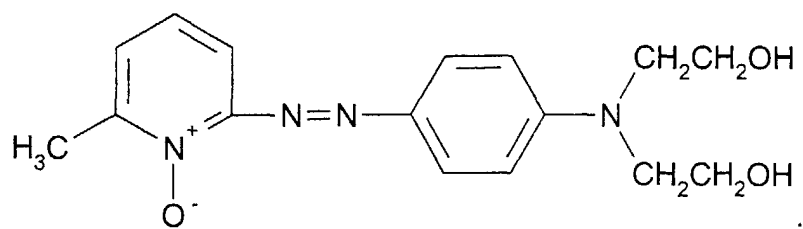
- le diméthylamino-4'-acétylamino-2'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



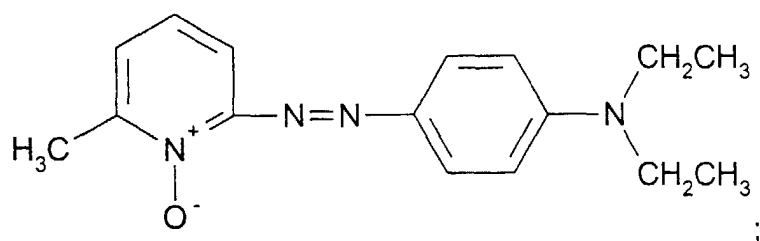
- l' amino-4'-naphtalène-azo-1' : 2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



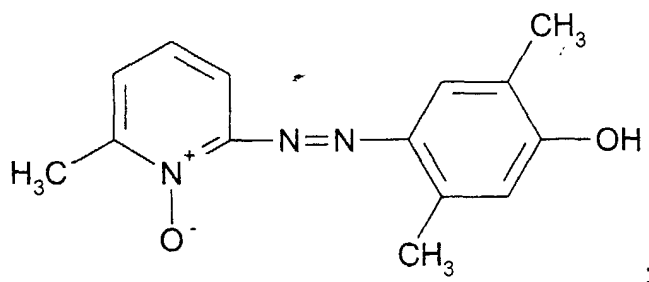
- le di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



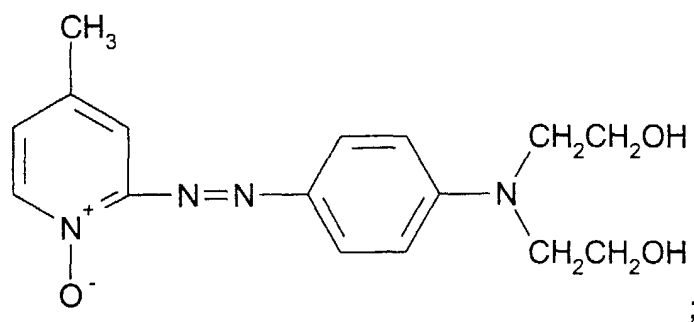
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



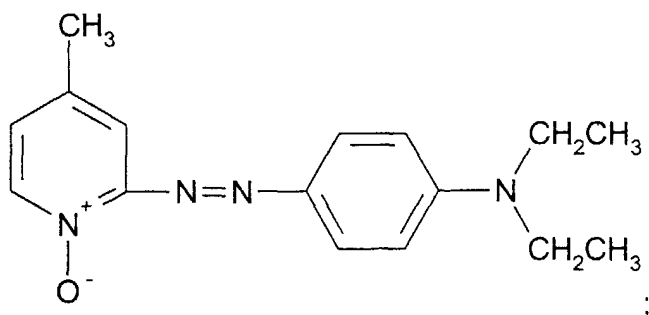
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



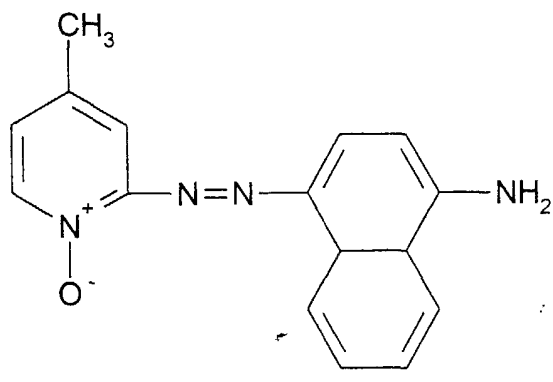
- le di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



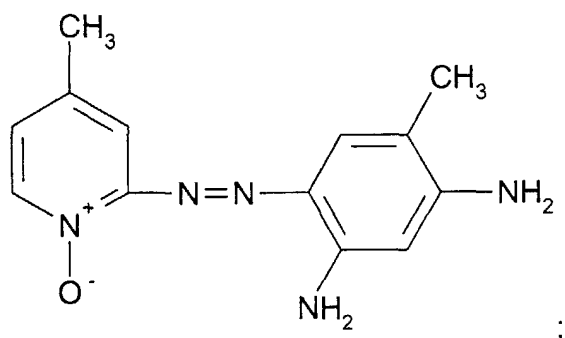
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



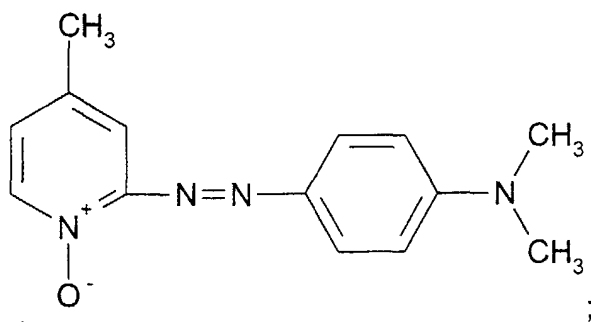
- 15 - l'amino-4'-naphtalène-azo-1' : 2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



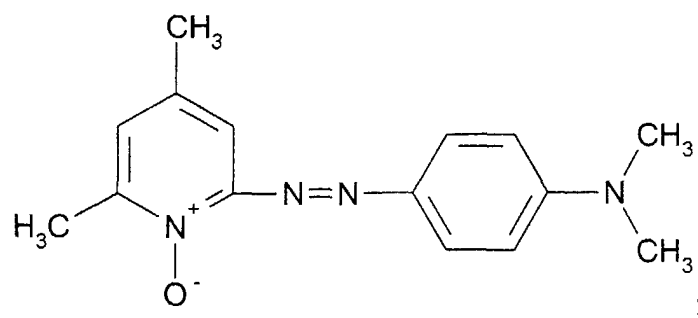
- 30 - le diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



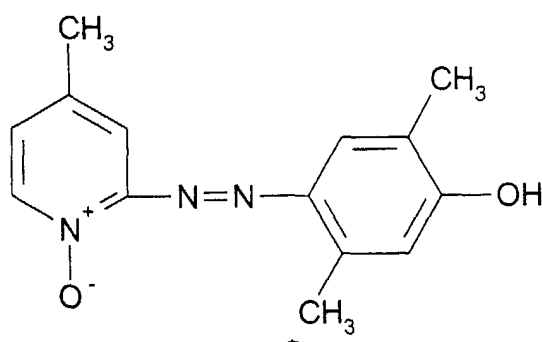
- 45 - le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



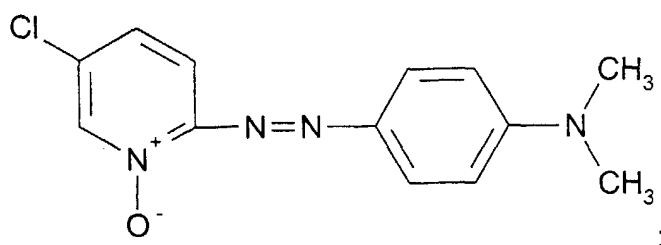
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-4,6-pyridine-N-oxyde de formule :



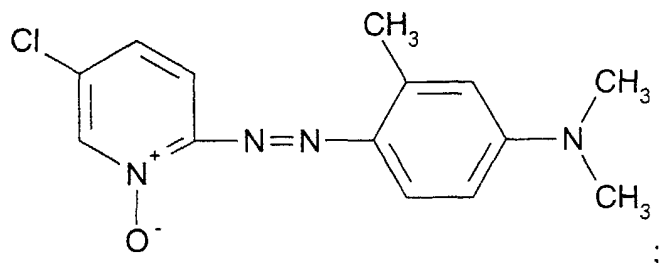
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



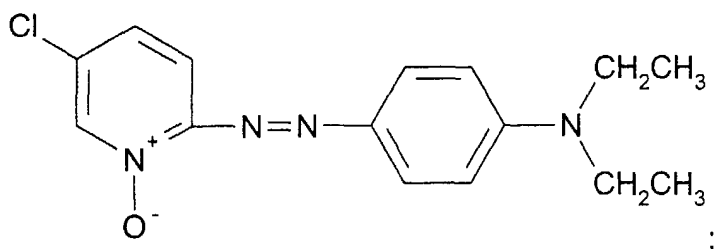
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



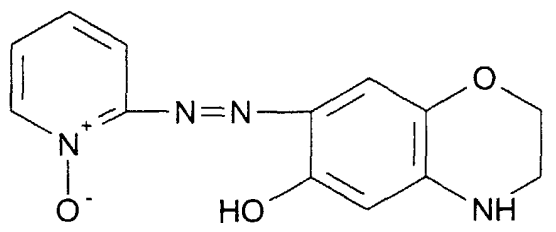
- le diméthylamino-4'-méthyl-2'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



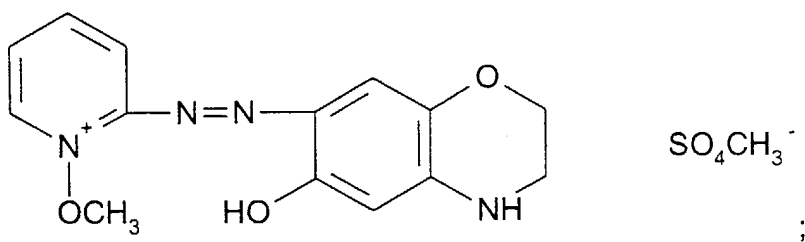
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



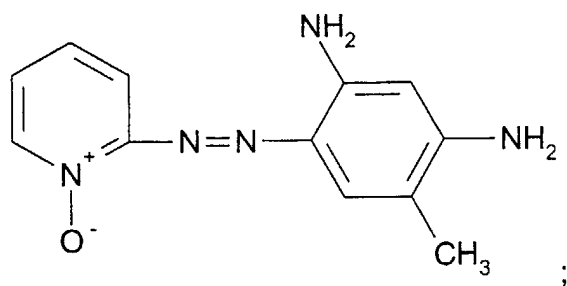
- l'hydroxy-6'-benzomorpholine-azo-7' : 2-pyridine-N-oxyde de formule :



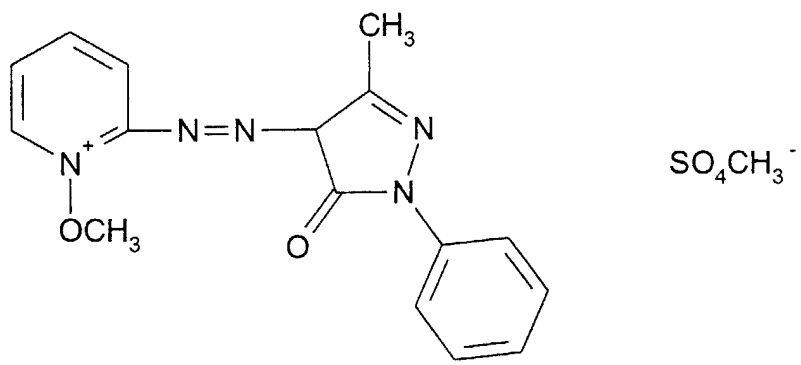
- le méthosulfate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-azo-7' : 2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



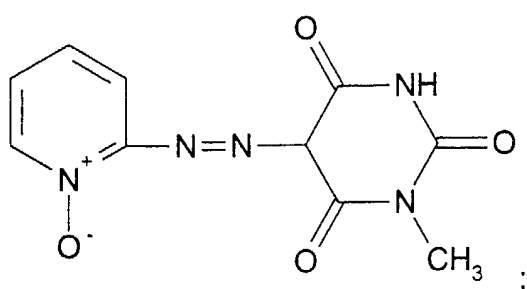
- le diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



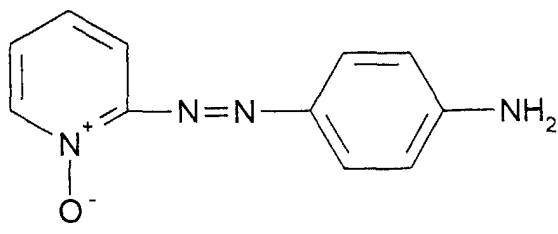
- le méthosulfate de méthyl-2'-oxo-5'-phényl-4'-dihydropyrazolyl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



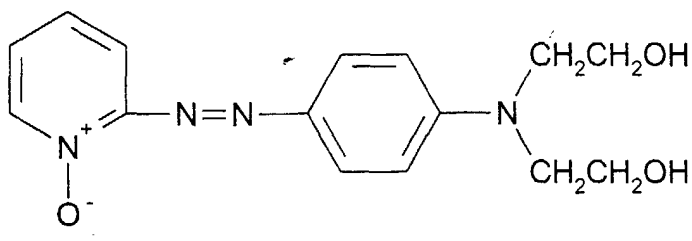
- 15 - le méthyl-3'-trioxo-2',4',6'-hexahydro-pyrimidinyl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



- 30 - l' amino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

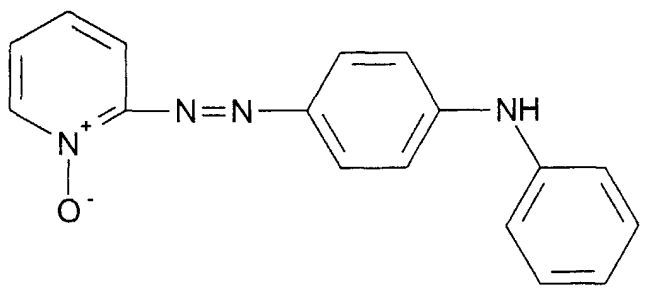


- 45 - le di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



- le (N-phénylamino)-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

5

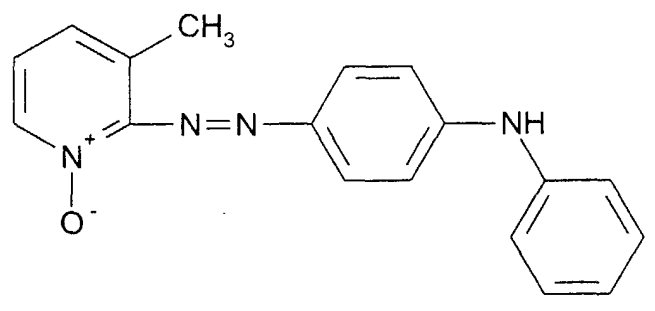


10

- le (N-phénylamino)-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :

15

20

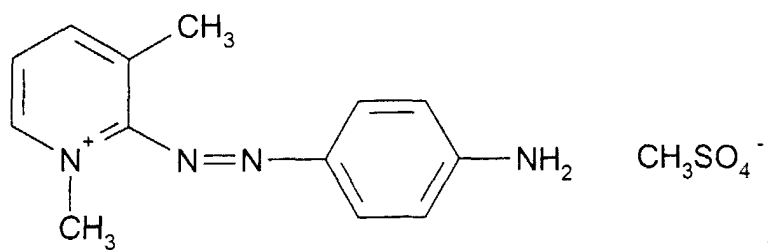


25

- le méthosulfate d'amino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-pyridinium de formule :

30

35

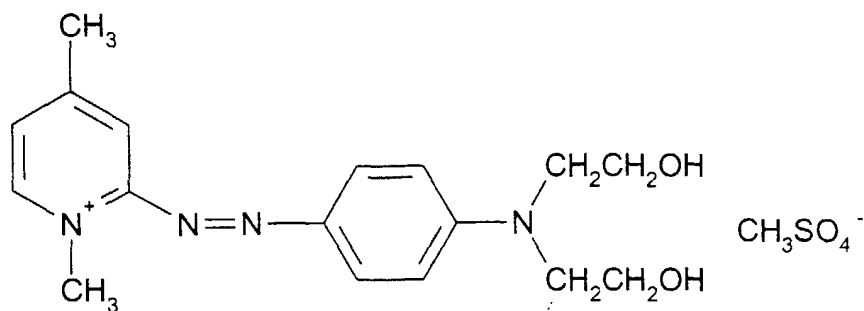


40

- le méthosulfate de di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,4-pyridinium de formule :

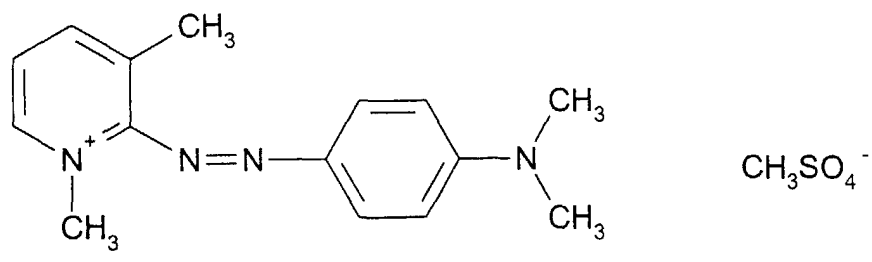
45

50

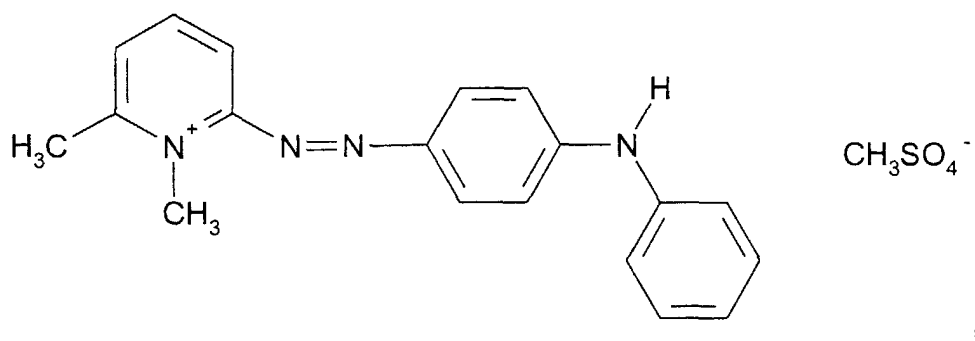


- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-pyridinium de formule :

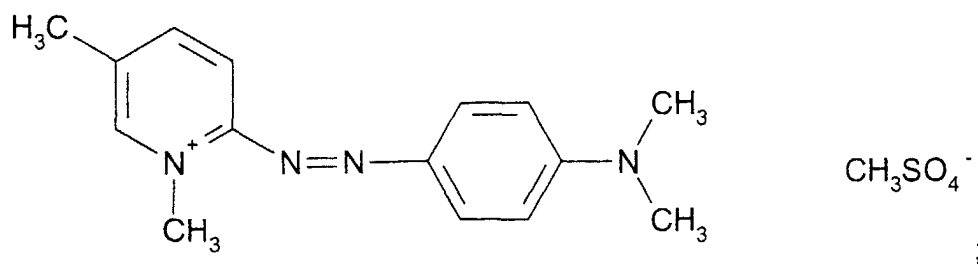
55



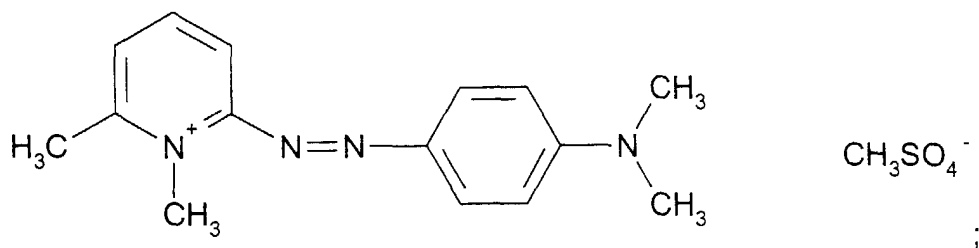
- le méthosulfate de N-phénylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



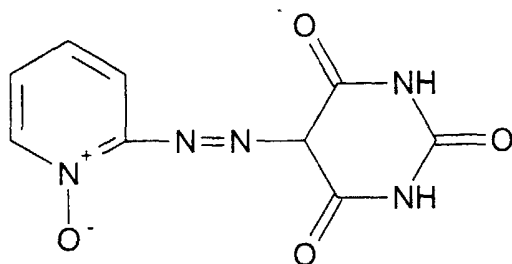
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,5-pyridinium de formule :



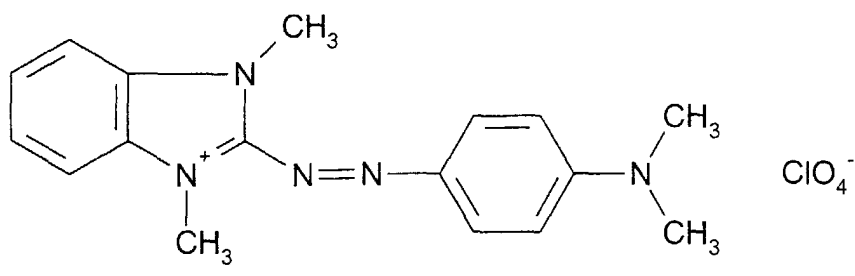
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



- le trioxo-2',4',6'-trioxo-hexahydro-pyrimidinyl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

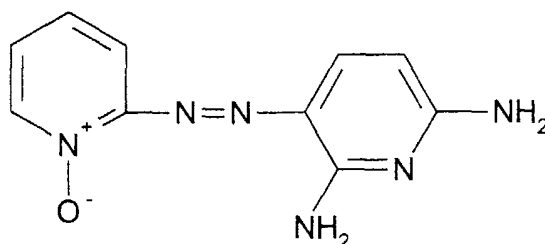


- le perchlorate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-benzimidazolium de formule :



et

- le diamino-2',4'-pyridine-3'-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



[0036] Le ou les colorants directs cationiques de formule (I) utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,01 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0037] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs coupleurs et/ou un ou plusieurs colorants directs additionnels différents des composés de formule (I), notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

[0038] Parmi les coupleurs pouvant être présents dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0039] Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0040] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

[0041] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol.

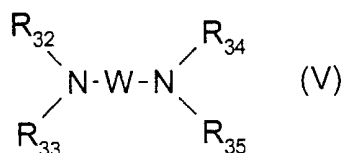
[0042] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en

poids environ.

[0043] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

[0044] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0045] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (IX) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₂, R₃₃, R₃₄ et R₃₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

[0046] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.

[0047] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0048] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0049] L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0050] Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

[0051] Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

[0052] L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides, les enzymes telles que les oxydo-réductases à 2 électrons, les peroxydases et les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

[0053] Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

[0054] La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux.

[0055] La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0056] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

[0057] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES DE TEINTURE 1 à 4

[0058] On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4
Diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde (composé de formule (I))	0,5	-	4,0	-
Méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-pyridinium (composé de formule (I))	-	0,5	-	4,0
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	0,324	0,324	0,324
5-amino 2-méthyl phénol (coupleur)	0,369	-	0,369	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	0,327	-	0,327
Support de teinture commun	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée qsp	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol à 78 % de matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
- Acide oléique 3,0 g
- Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la dénomination commerciale ETHOMEEN O12 ® par la société AKZO 7,0 g
- Laurylamino succinate de diéthylaminopropyle, sel de sodium à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
- Alcool oléique 5,0 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
- Propylèneglycol 3,5 g
- Alcool éthylique 16,5 g
- Métabisulfite de sodium à en solution aqueuse à 35 % de M.A. 0,455 g M.A.
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s.
- Parfum, conservateur q.s.
- Ammoniaque à 20 % de NH₃ 10,0 g

[0059] Au moment de l'emploi, on a mélangé chacune des compositions tinctoriales décrites ci-dessus avec une quantité pondérale équivalente de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) présentant un pH d'environ 3.

[0060] Chaque mélange résultant présentait un pH d'environ $10 \pm 0,2$ et a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs permanents.

[0061] Les cheveux ont ensuite été rincés à l'eau, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

[0062] Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
1	Rouge intense
2	Pourpre intense
3	Rouge intense

(suite)

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
4	Pourpre intense

Revendications

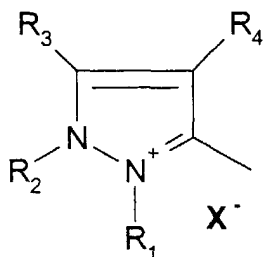
1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation,
- au moins un colorant direct cationique de formule (I) suivante :

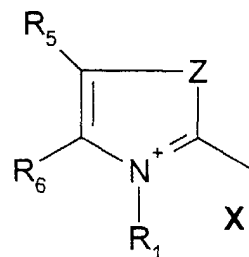


dans laquelle :

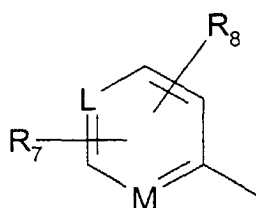
A représente un groupement choisi parmi les structures A1 à A3 suivantes :



A1



A2



A3

structures A1 à A3 dans lesquelles :

- R₁ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ou un radical phényle substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor ;
- R₂ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle ;
- R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou forment ensemble un cycle benzénique substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou nitro ; R₃ peut également désigner un atome d'hydrogène ;
- R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle, ou forment ensemble un cycle benzénique non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou nitro ; R₅ peut également désigner un atome d'hydrogène ;

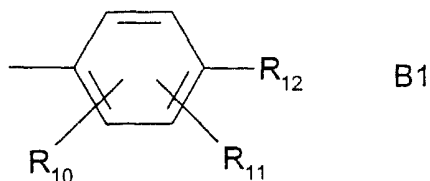
- R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 ou un radical nitro ;
- Z désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement NR_2 dans lequel R_2 peut prendre la même signification que celle indiquée ci-dessus ;
- le sommet L représente un groupement $-CH$, $-CR$ ou $-N^+R_9(X^-)_r$;
- le sommet M représente un groupement $-CH$, $-CR$ ou $-N^+R_9(X^-)_r$;
- r est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;
- R représente un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- R_9 représente un atome O^- , un radical alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ; - X^- représente un anion ;

étant entendu que :

- dans les groupements de formule A3, au moins un des sommets L et M représente un groupement $-N^+R_9(X^-)_r$;
- lorsque R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et que Z représente un atome de soufre, alors R_5 est différent d'un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- lorsque R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et que Z représente un atome de soufre, et que l'un des radicaux R_{10} et R_{11} représente un atome d'hydrogène, alors R_5 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque R_9 désigne O^- , alors $r = 0$;
- lorsque L ou M désigne radical un $-N^+R_9(X^-)_r$ dans lequel R_9 représente un radical alkyle en C_1-C_4 et $r = 1$, alors au moins un des radicaux R_7 et R_8 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- lorsque L désigne un radical $-N^+R_9(X^-)_r$, alors M représente un groupement $-CH$ ou CR ;
- lorsque M désigne un radical $-NR_9(X^-)_r$, alors L représente un groupement $-CH$ ou CR ;
- lorsque Z représente un groupement NR_2 dans lequel R_2 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , alors au moins un des radicaux R_1 , R_5 et R_6 est différent d'un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- lorsque Z représente un atome de soufre et que R_1 représente un radical alkyle en C_1-C_4 , et que l'un des radicaux R_{10} et R_{11} représente un atome d'hydrogène, alors R_5 et R_6 ne peuvent pas former ensemble un cycle benzénique non substitué ;

B représente :

soit (a) un groupement de structure B1 suivante :

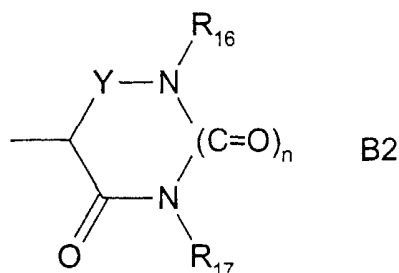


structure B1 dans laquelle,

- R_{10} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , hydroxyle, un groupement $-NHR_{13}$, $-NR_{14}R_{15}$, $-NHCOalkyle$ en C_1-C_4 , nitro, ou forme avec R_{11} un cycle à 5 ou 6 chaînons carbonés ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre ;
- R_{11} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , ou forme avec R_{12} ou R_{13} un cycle à 5 ou 6 chaînons carbonés ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre ;
- R_{12} représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical $-NHR_{13}$, ou un radical $-NR_{14}R_{15}$;
- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ou phényle ;
- R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ;

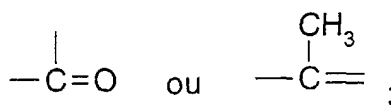
soit (b) un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons, un groupement hétérocyclique azoté à 5 ou 6 chaînons renfermant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène et le soufre et/ou un ou plusieurs groupements carbonylés, lesdits hétérocycles pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄, amino ou phényle.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'anion X⁻ est choisi parmi le chlorure, le méthylsulfate, l'éthylsulfate, l'acétate et le perchlorate.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les groupements hétérocycles azotés à 5 ou 6 chaînons sont choisis parmi les groupements de structure B2 suivante :



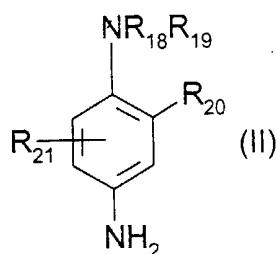
structure B2 dans laquelle :

- R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle ;
- Y représente un groupement



- n est un nombre entier égal à 0 ou 1.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (II) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



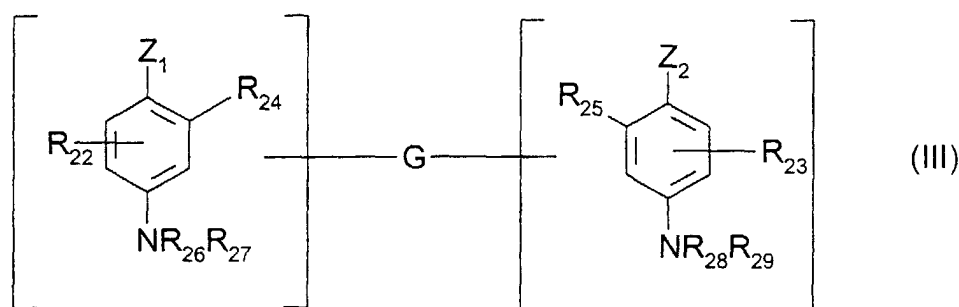
dans laquelle :

- R₁₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phé-

- nyle ou 4'-aminophényle ;
- R₁₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
 - R₂₀ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
 - R₂₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

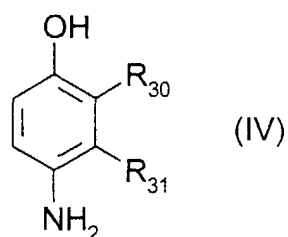
- Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH₂ pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un bras de liaison G ;
- le bras de liaison G représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;
- R₂₂ et R₂₃ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ou un bras de liaison G ;
- R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈ et R₂₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison G ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

étant entendu quelles composés de formule (III) ne comportent qu'un seul bras de liaison G par molécule.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (III) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylène diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophé-

noxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

9. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{30} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), aminoalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ,
- R_{31} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{30} et R_{31} représente un atome d'hydrogène.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (IV) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

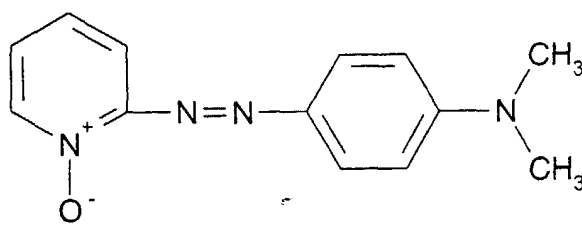
12. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

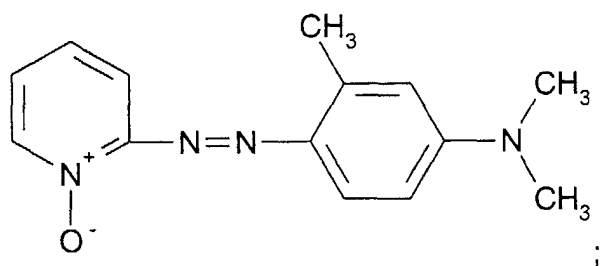
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi :

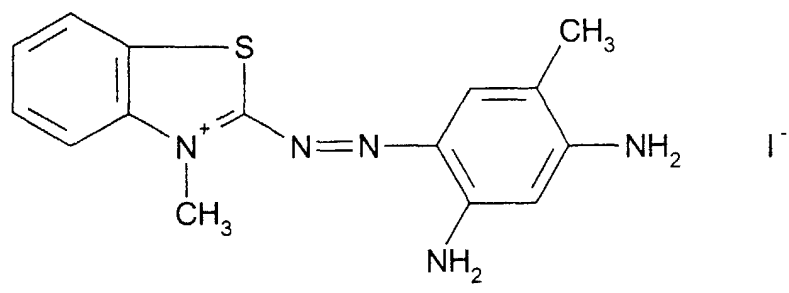
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



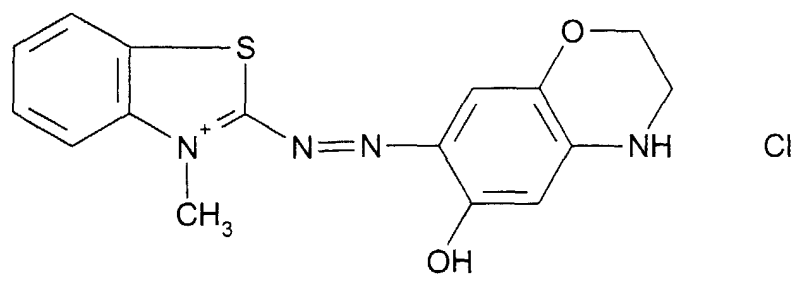
- le diméthylamino-4'-méthyl-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



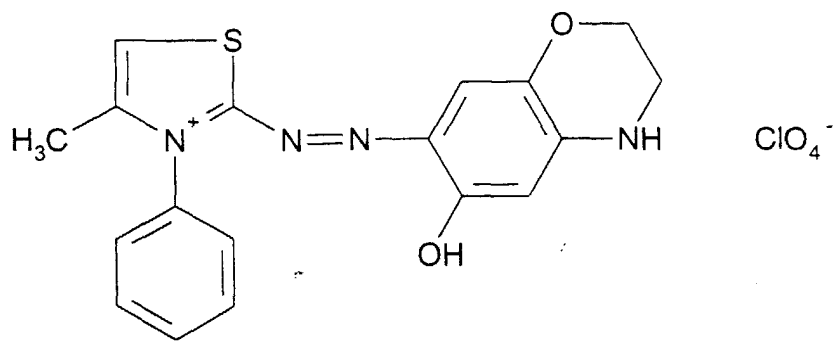
- l'iodure de 2-[(1,3-diamino-6-méthyl-phényl-4)-azo]-3-méthyl-benzothiazolium de formule :



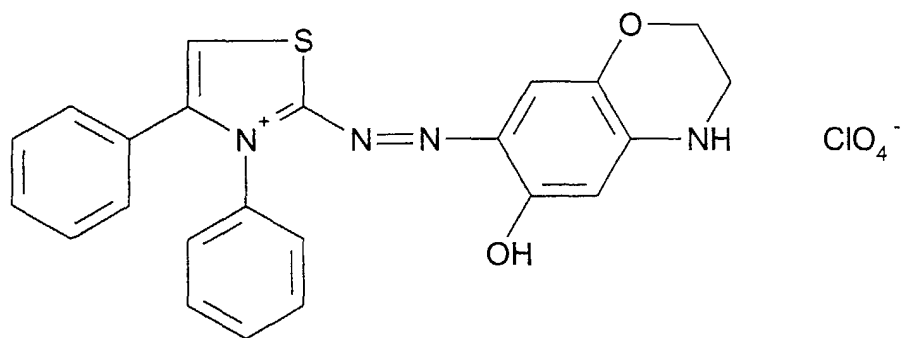
- le chlorure d'hydroxy-6' benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-3-benzothiazolium de formule :



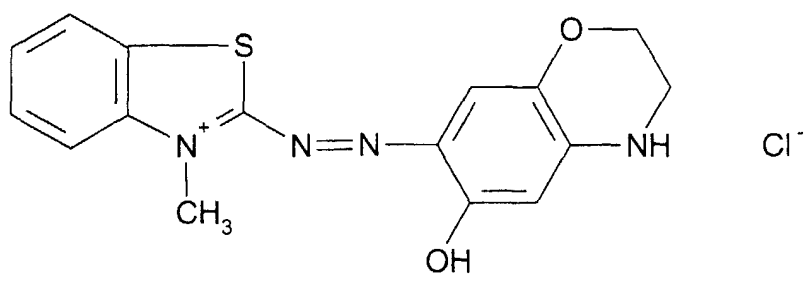
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-4-phényl-3-thiazolium de formule :



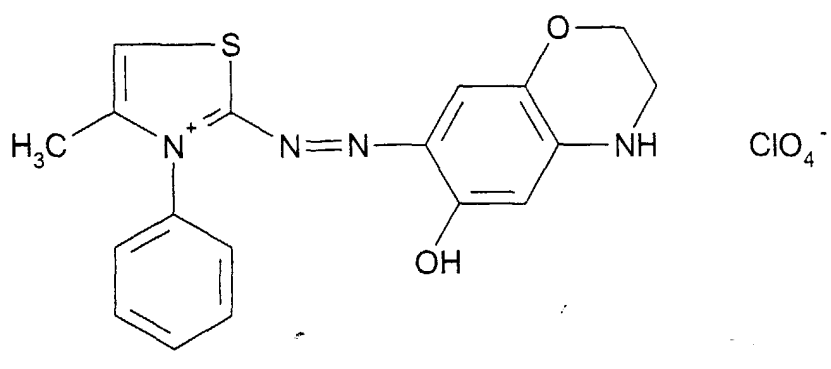
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-azo-2-diphényl-3,4-thiazolium de formule :



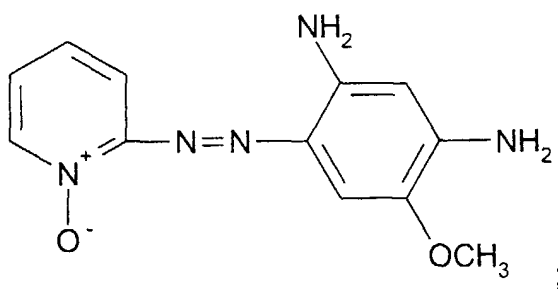
- 15
- le chlorure d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-3-benzolthiazolium de formule :



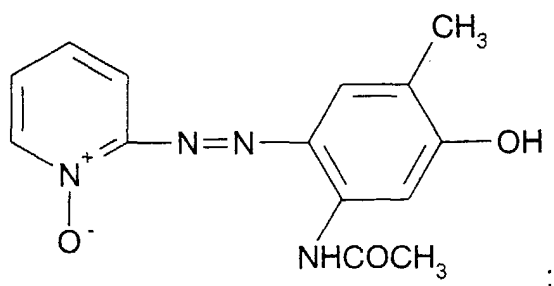
- 30
- le perchlorate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-7'-aza-2-méthyl-4-phényl-3-thiazolium de formule :



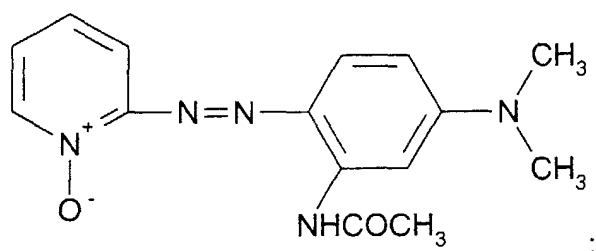
- 45
- le diamino-2',4'-méthoxy-5'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



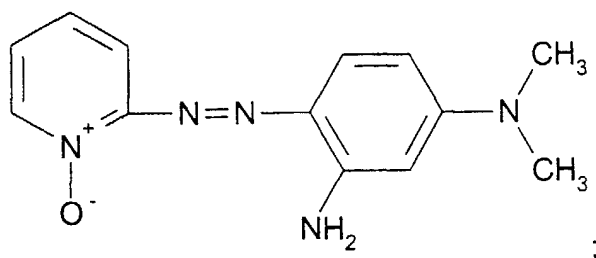
- l'acétamido-2'-hydroxy-4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-pyridine N-oxyde de formule :



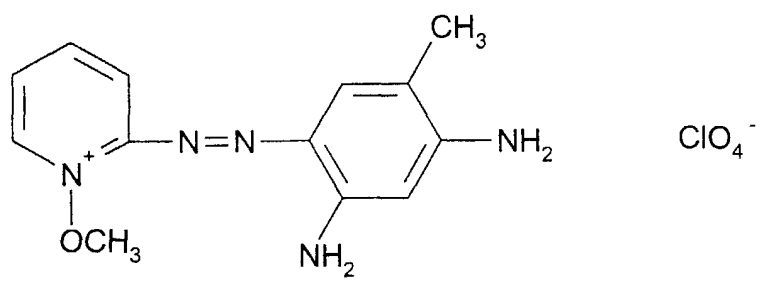
- l'acétamido-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



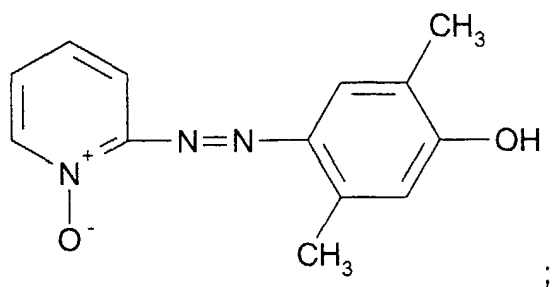
- l'amino-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



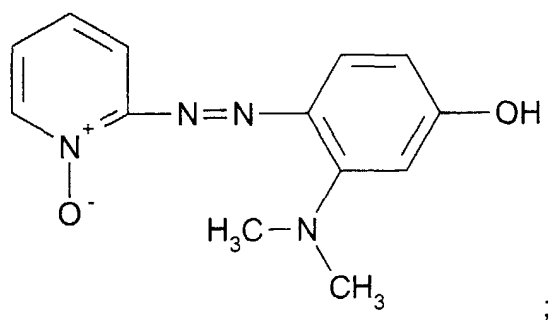
- le perchlorate de diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



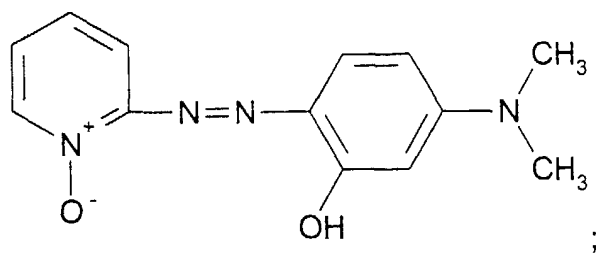
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



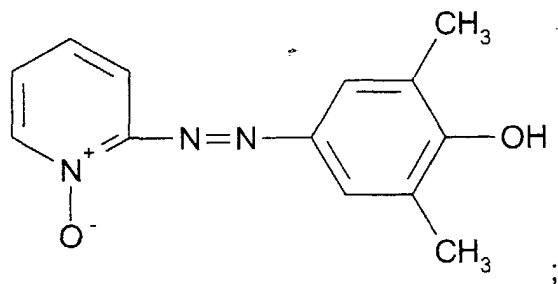
- le diméthylamino-2'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



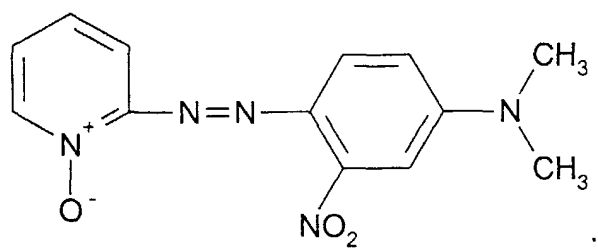
- le diméthylamino-4'-hydroxy-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



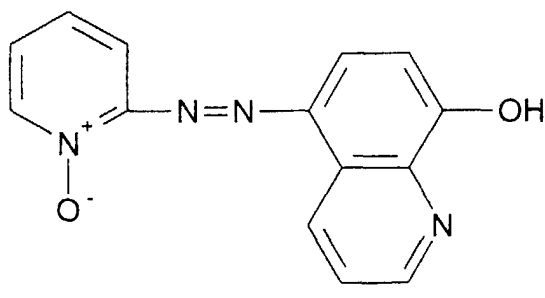
- le diméthyl-3',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



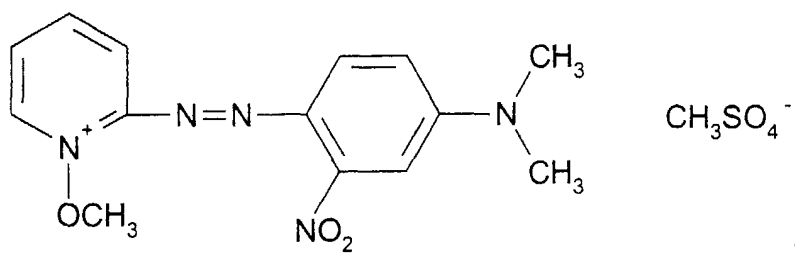
- le diméthylamino-4'-nitro-2'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



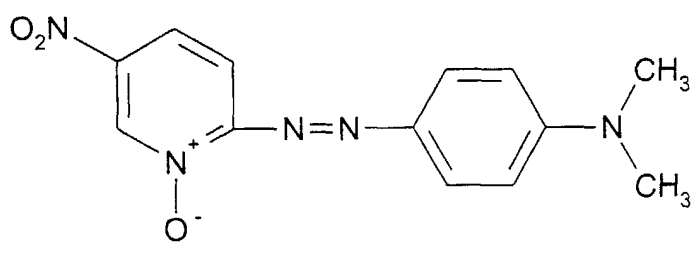
- l'hydroxy-8'-quinoléine-azo-5': 2'-pyridine-N-oxyde de formule :



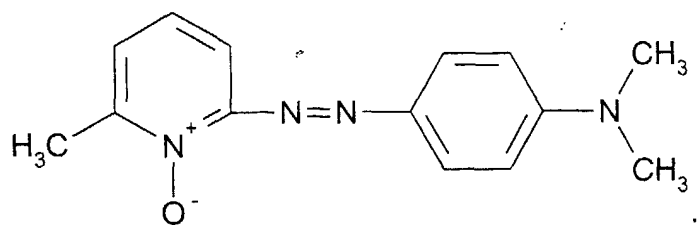
- le méthosulfate de nitro-2'-diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



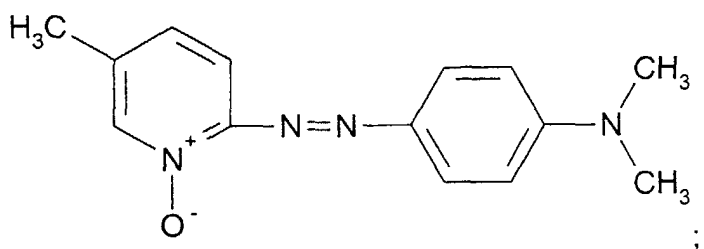
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-nitro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



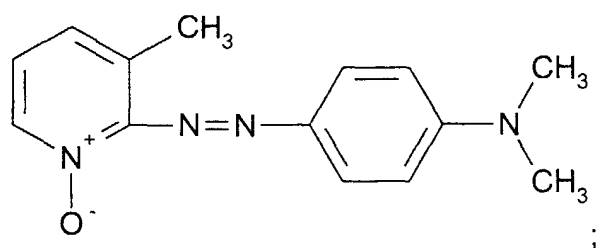
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



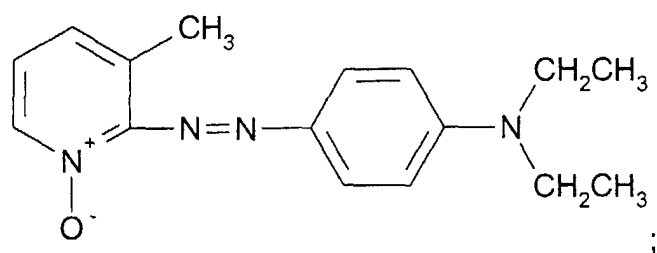
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-5-pyridine-N-oxyde de formule :



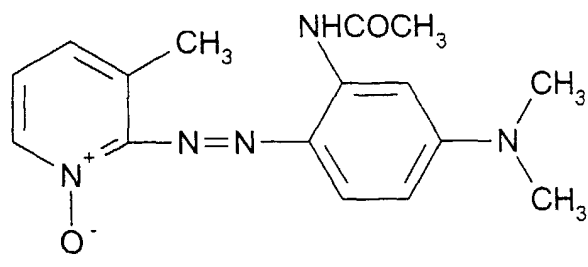
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



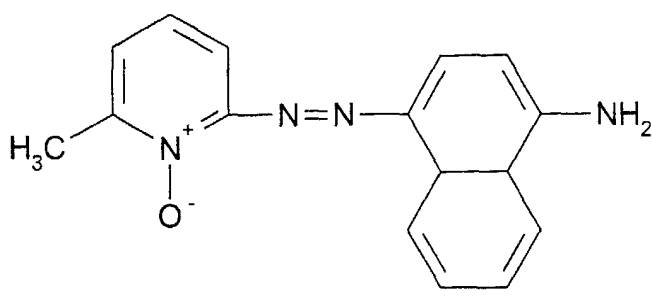
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



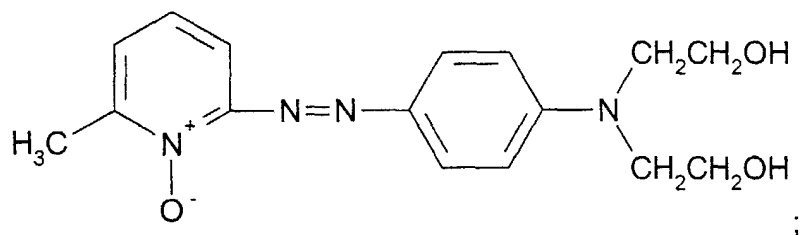
- le diméthylamino-4'-acétylamino-2'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :



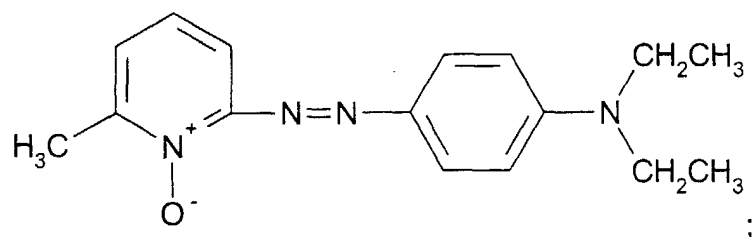
- l' amino-4'-naphtalène-azo-1' : 2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



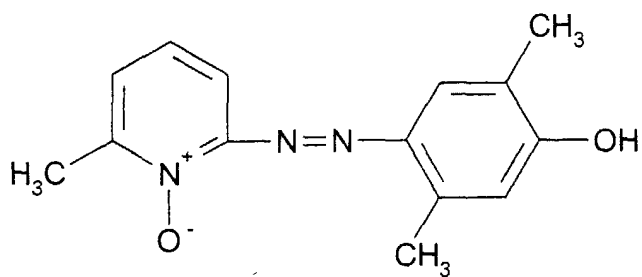
- le di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



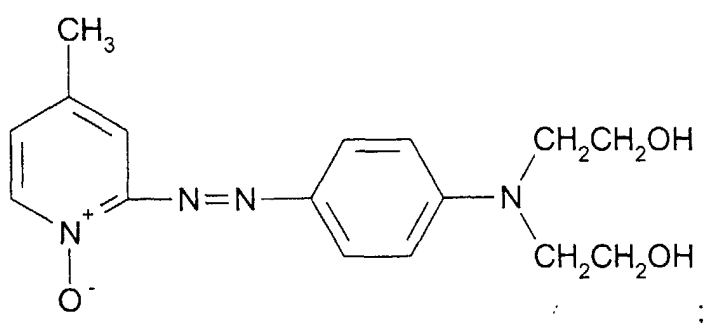
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



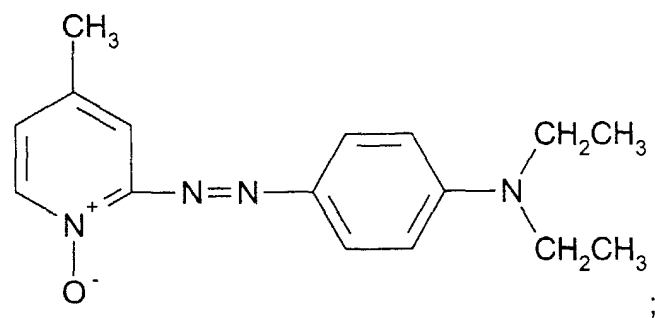
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-méthyl-6-pyridine-N-oxyde de formule :



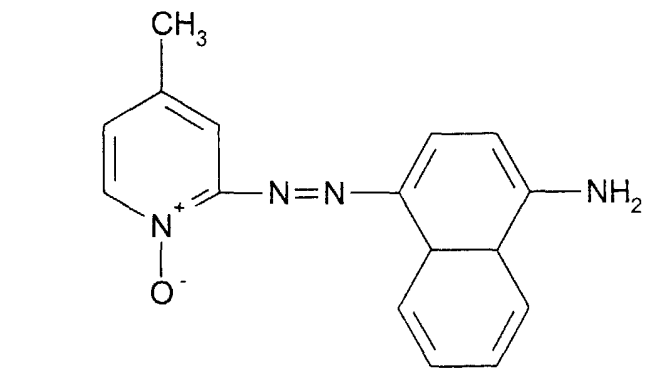
- 15
- le di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



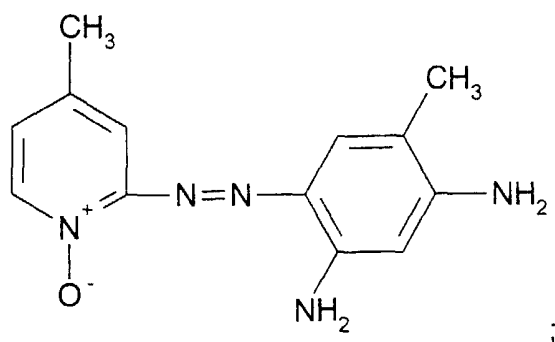
- 30
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



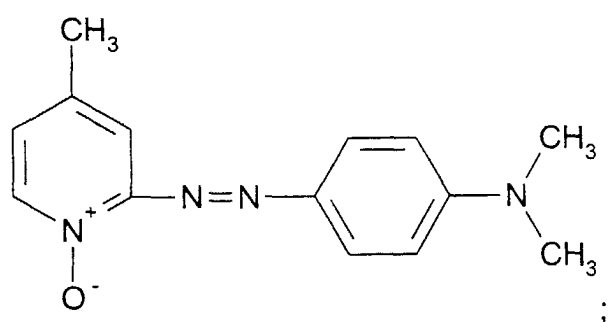
- 45
- l'1-amino-4'-naphtalène-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



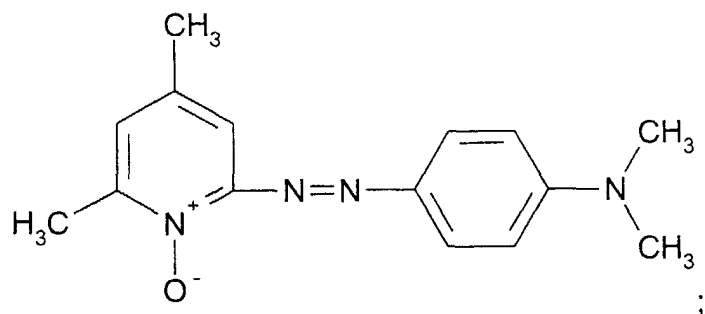
- le diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



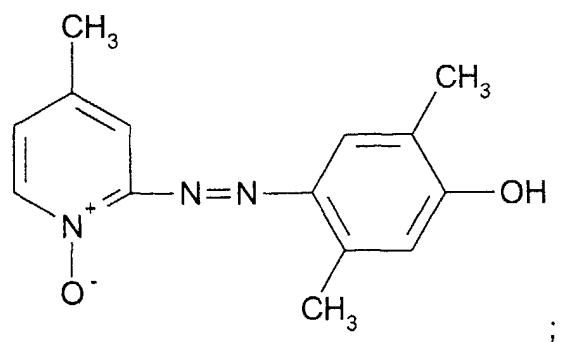
- 15
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



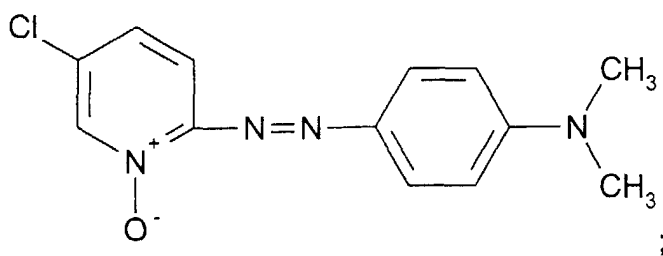
- 30
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-4,6-pyridine-N-oxyde de formule :



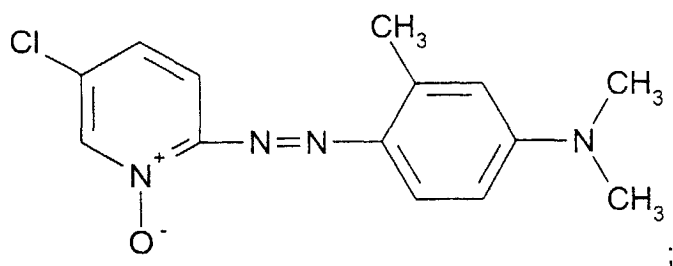
- 45
- le diméthyl-2',5'-hydroxy-4'-phényl-azo-2-méthyl-4-pyridine-N-oxyde de formule :



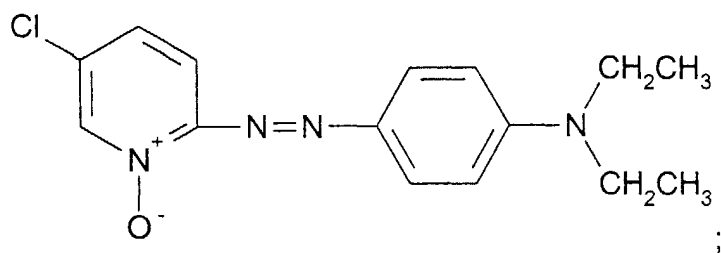
- le diméthylamino-4'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



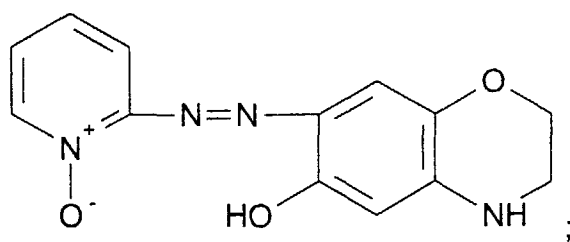
- 15
- le diméthylamino-4'-méthyl-2'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



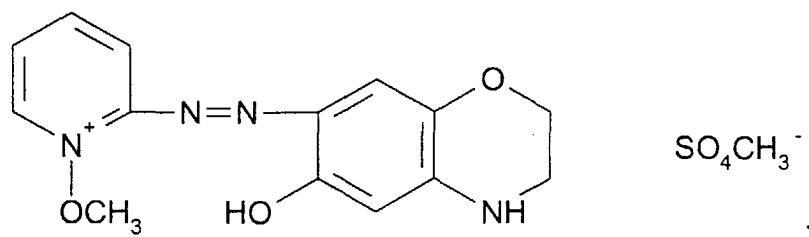
- 30
- le diéthylamino-4'-phényl-azo-2-chloro-5-pyridine-N-oxyde de formule :



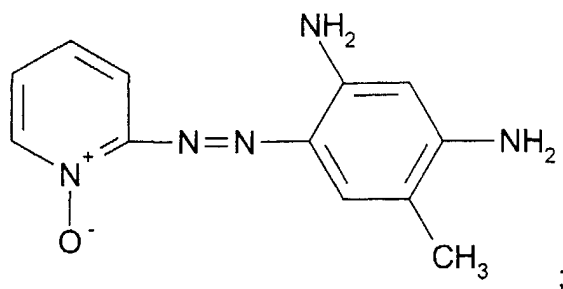
- 45
- l'hydroxy-6'-benzomorpholine-azo-7' : 2-pyridine-N-oxyde de formule :



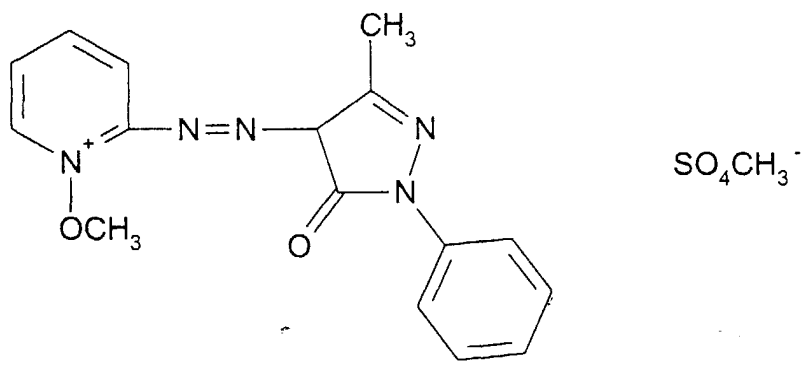
- 55
- le méthosulfate d'hydroxy-6'-benzomorpholine-azo-7' : 2-méthoxy-1-pyridinium de formule :



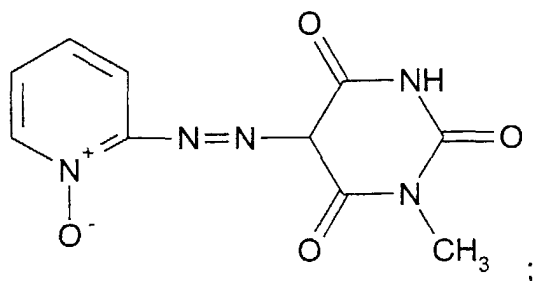
- 10
- le diamino-2',4'-méthyl-5'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



- 25
- le méthosulfate de méthyl-2'-oxo-5'-phényl-4'-dihydropyrazolyl-azo-2-méthoxy-1-pyridinium de formule :

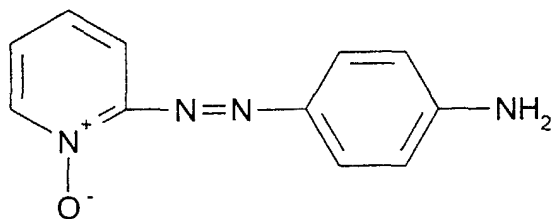


- 40
- le méthyl-3'-trioxo-2',4',6'-hexahydro-pyrimidinyl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



- 55
- l'amino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

5

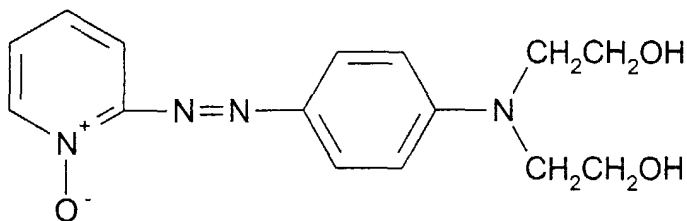


;

10

- le di-(β -hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

15

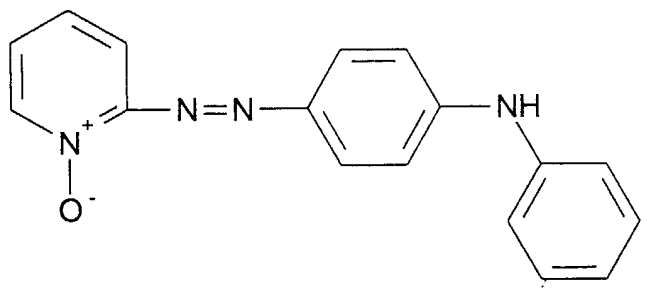


20

25

- le (N-phénylamino)-4'-phényl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

30

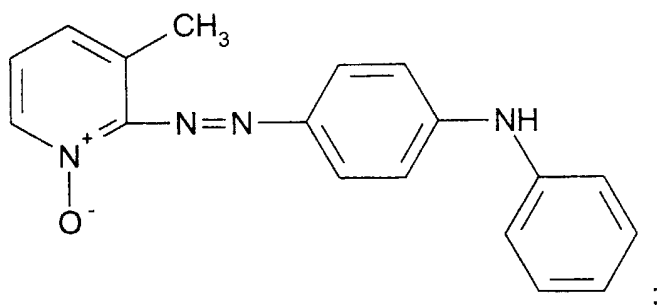


35

40

- le (N-phénylamino)-4'-phényl-azo-2-méthyl-3-pyridine-N-oxyde de formule :

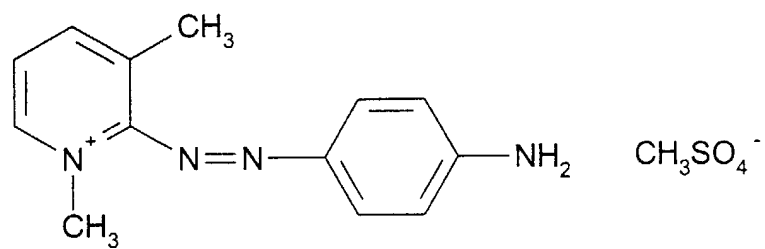
45



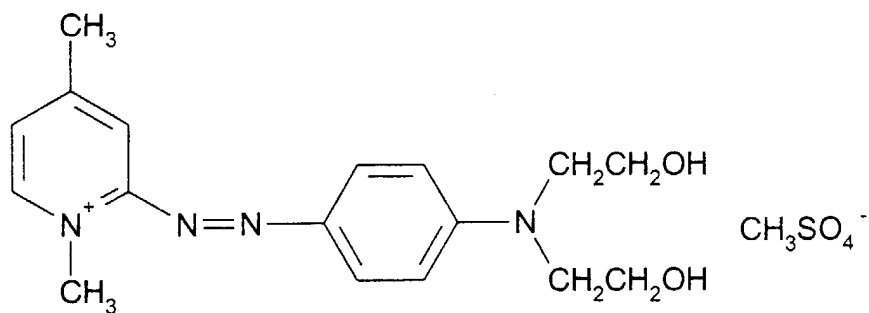
50

55

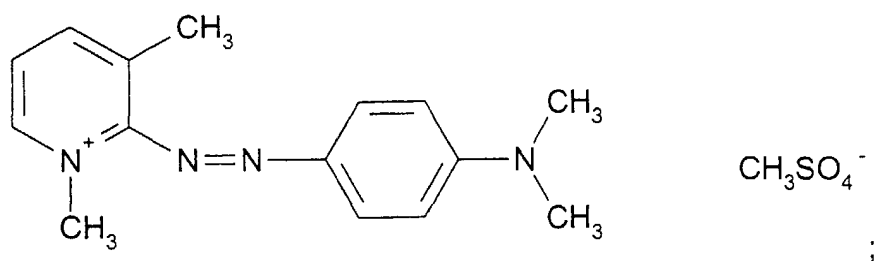
- le méthosulfate d' amino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-pyridinium de formule :



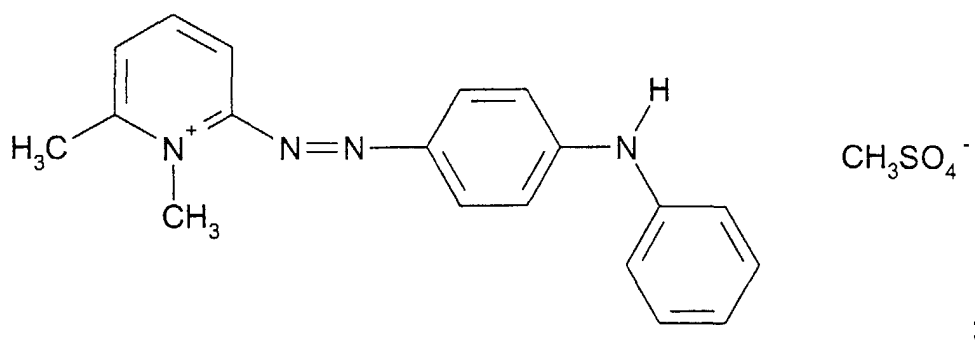
- le méthosulfate de di-(β-hydroxyéthyl)amino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,4-pyridinium de formule :



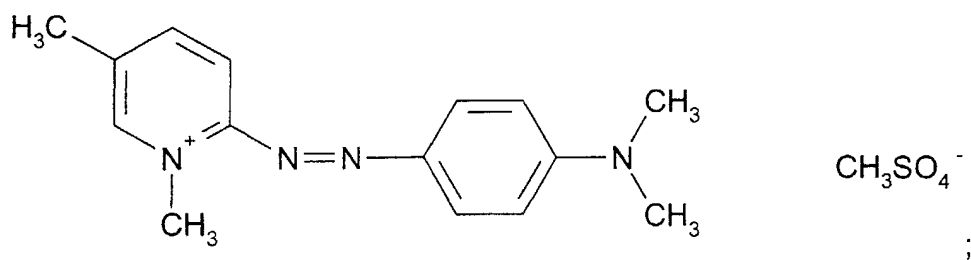
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-pyridinium de formule :



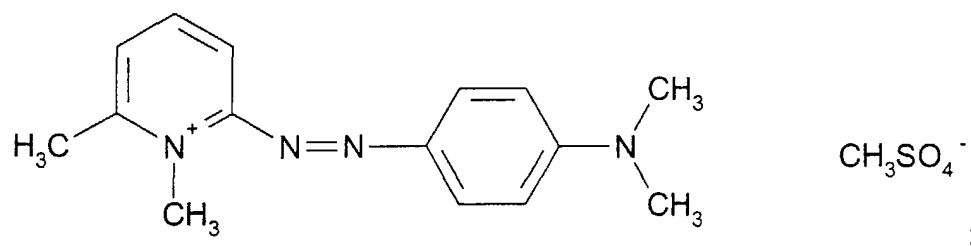
- le méthosulfate de N-phénylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



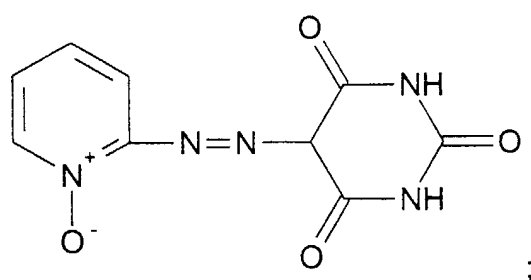
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,5-pyridinium de formule :



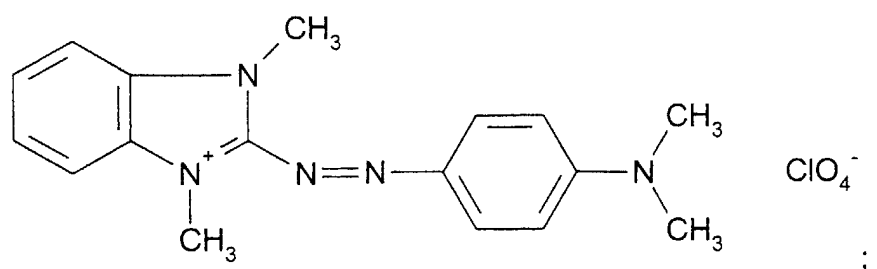
- le méthosulfate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,6-pyridinium de formule :



- le trioxo-2',4',6'-trioxo-hexahydro-pyrimidinyl-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :

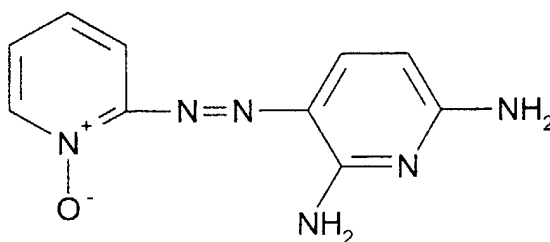


- le perchlorate de diméthylamino-4'-phényl-azo-2-diméthyl-1,3-benzimidazolium de formule :



et

- le diamino-2',4'-pyridine-3'-azo-2-pyridine-N-oxyde de formule :



16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formule (I) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques de formule (I) représentent de 0,01 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient un ou plusieurs coupleurs et/ou un ou plusieurs colorants directs additionnels différents des colorants directs cationiques de formule (I) telle que définie à la revendication 1.
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
20. Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, les percarbonates et persulfates, les peracides, et les enzymes.
25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante.